

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出

23 DEC 2014

(19) 世界知的所有権機関 国際事務局



1 (1810 XIII) 10 (1810 XIII) 1001 XXXII XIIXI XIIX

(43) 国際公開日 2004 年12 月9 日 (09.12.2004)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2004/107517 A1

(51) 国際特許分類7:

H01T 13/39

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/003821

(22) 国際出願日:

2004年3月22日(22.03.2004)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

特願2003-151102

日本語

(30) 優先権データ:

2003年5月28日(28.05.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本 特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒467-8525 愛知県 名古屋市 瑞穂区高辻町 14番18号 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 布目 健二

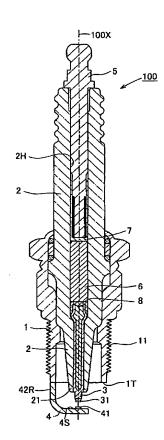
(NUNOME, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 吉本修 (YOSHIMOTO, Osamu) [JP/JP]; 〒467-8525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 松谷涉 (MATSUTANI, Wataru) [JP/JP]; 〒467-8525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 松原佳弘 (MATSUB-ARA, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒467-8525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI,Shohei et al.); 〒107-6013 東京都港区 赤坂一丁目 1 2番 3 2号 アーク森ビル 1 3階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

/続葉有/

(54) Title: SPARK PLUG

(54) 発明の名称: スパークプラグ



(57) Abstract: A spark plug in which at least any one of a central electrode and a side electrode includes a noble metal member facing a spark discharge gap, and spark consumption, oxidation consumption and abnormal consumption of the noble metal member are suppressed along with sweating phenomenon while enhancing durability. The spark plug (100) comprises a central electrode (3), and a side electrode (4) disposed on the side of the central electrode (3) and defining a spark discharge gap (G) between it and the electrode (3). The central electrode (3) and the side electrode (4) include first and second noble metal chips (33, 43) facing and defining the spark discharge gap (G). The noble metal chip (33) principally comprises Ir and contains 0.3-43 mass% of Rh, 5.2-41 mass% of Ru, and 0.4-19 mass% of Ni

(57) 要約: 本発明の課題は、中心電極及び側方電極の少なくともいずれかは火花放電ギャップを臨む貴金属部材を含むスパークプラグについて、貴金属部材の火花消耗や酸化消耗、さらには異常消耗を抑制すると共に、貴金属部材の発汗現象をも抑制し、さらに耐久性の高いスパークプラグを提供する。本発明において、スパークプラグ(100)は、中心電極(3)と、この側方に位置し中心電極(3)との間で火花放電ギャップ(G)を構成する側方電極(4)と、を備える。中心電極(3)と側方電極(4)は、火花放電ギャップ(C)を臨みこれを構成する第1,第2貴金属チップ(33),(43)を含む。貴金属チップ(33)等は、Irを主成分とし、Rhを0.3質量%以上43質量%以下と、Ruを5.2質量%以上41質量%以下と、Niを0.4質量%以上19質量%以下と、を含む。



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

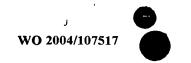
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。





明細書

スパークプラグ

<技術分野>

本発明は、内燃機関に使用されるスパークプラグに関する。

<背景技術>

自動車エンジン等の内燃機関では、近年、その高出力化や燃費向上を図るため、 燃焼室内の温度が高くされる傾向にある。また、着火性向上のために、スパーク プラグ(以下、単にプラグともいう)のうち、火花放電ギャップを構成する放電 部を燃焼室内部に突き出させるようにしてプラグを配置する形式のエンジンも多 く使用されるようになってきている。このような状況では、スパークプラグの放 電部が高温にさらされるので、放電部を構成する側方電極や中心電極の火花消耗 が進み易くなる。そこで、火花放電ギャップを構成する放電部の耐火花消耗性向 上のために、側方電極や中心電極の先端にPtやIr等を主体とする貴金属チッ プを溶接したタイプのスパークプラグが多数提案されている。

例えば、特許文献 1 には、I r 及びR h を主体として構成した貴金属チップを有するスパークプラグが開示されている。このプラグにおける貴金属チップでは、高融点である I r のメリットを生かして火花消耗を抑制し、R h を添加することによって、I r の高温(約900℃以上)での酸化揮発を防止し、貴金属チップの酸化消耗を抑制し、より高温における耐消耗性を向上させることができる。





的にえぐれるように消耗する異常消耗現象を抑制すべく、さらにNiを添加した 貴金属チップを用いるプラグが開示されている。

[特許文献1]

特開平9-7733号公報

[特許文献2]

特開2002-359050号公報

<発明の開示>

しかしながら、特許文献2に記載のように、Irを主成分とし、Rh及びNiを添加した貴金属チップを用いたスパークプラグであっても、その使用条件によっては、以下の現象が生じることが判ってきた。即ち、図9の写真及び図10の説明図に示すように、貴金属チップ200が汗を掻いたかのように、貴金属チップ200の表面に粒状物201が付着すると共に、貴金属チップ200の側面200S部分が消耗する(以下では、このような現象を発汗現象と呼ぶ)。なお、図9に示すように、粒状物201が多く付着するのは、他方の電極と対向して火花放電ギャップを形成する放電面200T(図中上面)付近、特に側面200Sの放電面側端部200STである。また、図9においては、(b)に破線で示す側面100Sのうち中央より左部分EAが特に消耗している。

貴金属チップでの、このような発汗現象の発生メカニズムの詳細は不明であるが、消耗部分に含まれていた Irが揮発した後に、凝固して付着し成長して粒状となったと考えられる。なお、側面200Sでは、貴金属チップの結晶粒界部分から優先的にして消耗しているように観察される(特に中央左部分EA参照)。

そして、この貴金属チップ200を有するプラグの運転を継続すると、貴金属チップ200がさらに大きく消耗する一方、粒状物201は互いに一体となって成長し、キノコのカサ部分のように垂れ下がるため、貴金属チップ200の一部が剥離しかかっているかのような形状を呈する。このような形態となると、貴金属チップ200の放熱性が低下し、さらに耐久性が低下する。さらに、この成長部分が欠損する場合もある。



本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものである。即ち、本発明は、中心電極と、この中心電極との間で火花放電ギャップを構成する側方電極との少なくともいずれかは火花放電ギャップを臨む貴金属部材を含むスパークプラグについて、貴金属部材の火花消耗や酸化消耗、さらには異常消耗を抑制すると共に、貴金属部材の発汗現象をも抑制した、さらに耐久性の高いスパークプラグを提供することを目的とする。

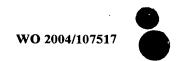
そしてその解決手段は、中心電極と、この中心電極の少なくとも側方に位置し、上記中心電極との間で火花放電ギャップを構成する側方電極と、を備えるスパークプラグであって、上記中心電極及び側方電極のうち少なくともいずれかは、上記火花放電ギャップを臨む貴金属部材を含み、上記貴金属部材は、Irを主成分とし、Rhを0.3質量%以上43質量%以下と、Ruを5.2質量%以上41質量%以下と、Niを0.4質量%以上19質量%以下と、を含むスパークプラグである。

本発明のスパークプラグにおいて、中心電極及び側方電極のうち少なくともいずれかに含まれる貴金属部材は、高融点のIrを主成分としているために耐熱性が良好である。さらに、この貴金属部材には、Rhが所定量添加されているので、高温時でもIrの揮発消耗を抑制することができる。また、この貴金属部材には、Niも所定量添加されているため、従来のスパークプラグでは貴金属部材にえぐれ状の異常消耗を生じる使用条件においても、異常消耗を生じることが抑制されている。

その上、この貴金属部材には、Ruを所定量添加することによって、貴金属部 材の消耗や粒状物の付着を生じる発汗現象の発生、及び、さらにこれが進行した 剥離現象の発生を抑制し、これによる貴金属部材の消耗や変形を抑制している。

かくして、このスパークプラグでは、後述する耐久試験において、酸化消耗も 異常消耗も発汗現象も抑制され、その消耗量が 0.3 mm以下となるほどに、耐 久性良好とすることができる。

なお、本発明において、貴金属部材が I r を主成分とするとは、貴金属部材に おける I r の含有量が、50質量%以上であることをいう。



また、貴金属部材には、Ir, Rh, Ru, Ni以外の物質を含んでいても良い。

例えば、貴金属部材には、原材料としてIr, Rh, Ru, Niを用いるに当たって、不可避的に含まれる不可避不純物(例えば、Si, Wなど)を僅かに含むことがある。

また、他の使用条件における優位性を確保する、例えば高温(900 C以上)での耐酸化消耗性をさらに向上させるために、貴金属部材に、例えば、Pt, Pd, Re, Os を含めることができる。

あるいは、他の使用条件における優位性を確保する、例えばプラグ(貴金属部材)が比較的低温(600 C程度)である場合において、耐酸化消耗性及び耐火花消耗性をさらに向上させるために、貴金属部材に、Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr及びHfから選ばれる元素の酸化物(複合酸化物を含む)を含めることができる。特に、<math>Y2O3, La2O3, ThO2, ZrO2 を用いるのが好ましい。

さらに、請求項1に記載のスパークプラグであって、前記貴金属部材が、Irを主成分とし、Rhを0.5質量%以上36質量%以下と、Ruを5.2質量%以上36質量%以下と、Niを0.4質量%以上11質量%以下と、を含むスパークプラグとすると良い。

本発明では、スパークプラグにおける貴金属部材の組成を上記の範囲とすることによって、高い耐熱性を維持しつつ、酸化消耗、異常消耗を抑制し、さらに、発汗現象を抑制することができ、後述する耐久試験において、その消耗量が 0.15mm以下となるほどに、耐久性良好とすることができる。

さらに、請求項1に記載のスパークプラグであって、前記貴金属部材が、Irを主成分とし、Rhを1.0質量%以上31質量%以下と、Ruを5.2質量%以上31質量%以下と、Niを0.4質量%以上7質量%以下と、を含むスパークプラグとすると良い。





本発明では、スパークプラグにおける貴金属部材の組成を上記の範囲とすることによって、高い耐熱性を維持しつつ、酸化消耗、異常消耗を抑制し、さらに、発汗現象を抑制することができ、後述する耐久試験において、その消耗量が 0.10mm以下となるほどに、耐久性良好とすることができる。

さらに、請求項1に記載のスパークプラグであって、前記貴金属部材が、Irを主成分とし、Rhを6.5質量%以上22質量%以下と、Ruを5.2質量%以上24質量%以下と、Niを0.4質量%以上3.5質量%以下と、を含むスパークプラグとすると良い。

本発明では、スパークプラグにおける貴金属部材の組成を上記の範囲とすることによって、高い耐熱性を維持しつつ、酸化消耗、異常消耗を抑制し、さらに、発汗現象を抑制することができ、後述する耐久試験において、その消耗量が 0.05mm以下となるほどに、耐久性良好とすることができる。

さらに、請求項1~請求項4のいずれか1項に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材が、Ruを8質量%以上20質量%以下含むスパークプラグとす ると良い。

本発明では、高い耐熱性を維持し、酸化消耗、異常消耗を抑制し、後述する耐 久試験において、その消耗量が 0.3 mm以下になるほどに、耐久性良好とする ことができる。その上、スパークプラグにおける貴金属部材のうちRuの組成を 上記の範囲とすることによって、貴金属部材の消耗や粒状物の付着を生じる発汗 現象の発生、及び、さらにこれが進行した剥離現象の発生を効果的に抑制し、こ れによる貴金属部材の消耗や変形を効果的に抑制している。

さらに、請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材が、Pt, Pd, Re, Oso少なくともいずれかを含むスパー クプラグとすると良い。

本発明では、スパークプラグにおける貴金属部材に、さらに、Pt, Pd, R





e, Osの少なくともいずれかを含ませることによって、さらに、貴金属部材の 高温(900℃以上)での酸化消耗を抑制することができる。

さらに、請求項1~請求項6のいずれか1項に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材が、Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr及びHfから選ばれる 元素の酸化物(複合酸化物を含む)を含むスパークプラグとすると良い。

本発明では、スパークプラグにおける貴金属部材に、さらに、Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr及びHfから選ばれる元素の酸化物(複合酸化物を含む)を含ませる、これによって、さらに、貴金属部材の温度が比較的低温時(例えば600℃程度)における貴金属部材の酸化消耗や火花消耗を効果的に抑制することができる。

なお、上述した元素の酸化物の含有量は 0.5~3 質量%の範囲とするのが好ましい。 0.5 質量%未満になると、当該酸化物添加による酸化揮発防止効果が、十分に得られなくなる。一方、酸化物の含有量が 3 質量%を超えると、貴金属チップの耐熱性が却って損なわれてしまうことがある。

さらに、請求項7に記載のスパークプラグであって、前記貴金属部材が、 Y_2 O₃, $L_{a_2}O_3$, $T_{h_2}O_2$, $Z_{r_3}O_2$ の少なくともいずれかを含むスパークプラグとすると良い。

本発明では、スパークプラグにおける貴金属部材に、さらに、 Y_2O_3 , $L_{a_2O_3}$, $T_{h_2O_2}$, $Z_{r_2O_2}$ の少なくともいずれかを含ませる。これによって、貴金属部材の温度が比較的低温時(例えば 6_1O_2 0~程度)における貴金属部材の酸化消耗を、特に効果的に抑制することができる。

さらに、その他の解決手段としては、中心電極と、この中心電極の少なくとも 側方に位置し、上記中心電極との間で火花放電ギャップを構成する側方電極と、



を備えるスパークプラグであって、上記中心電極及び側方電極のうち少なくともいずれかは、上記火花放電ギャップを臨む貴金属部材を含み、上記貴金属部材は、Irを主成分とし、Rhと、Niと、Ruを8質量%以上20質量%以下含むスパークプラグである。

本発明のスパークプラグにおいて、中心電極及び側方電極(接地電極)のうち少なくともいずれかに固着される貴金属部材は、高融点のIrを主成分としているために耐熱性が良好である。さらに、この貴金属部材には、Rhが添加されているので、高温時でもIrの揮発消耗を抑制することができる。また、この貴金属部材には、Niも添加されているため、従来のスパークプラグでは貴金属部材にえぐれ状の異常消耗を生じる使用条件においても、異常消耗を生じることが抑制されている。

その上、この貴金属部材には、Ruを上記の範囲で添加することによって、貴金属部材の消耗や粒状物の付着を生じる発汗現象の発生、及び、さらにこれが進行した剥離現象の発生を効果的に抑制し、これによる貴金属部材の消耗や変形を効果的に抑制している。かくして、このスパークプラグでは、後述する耐久試験において、発汗現象の粒状物の付着している領域が50%以下となり、かつ粒状物の大きさも抑制することができる。なお、本発明において、貴金属部材が1rを主成分とするとは、貴金属部材における1rの含有量が、50質量%以上であることをいう。

さらに、請求項9に記載のスパークプラグであって、前記貴金属部材は、Ni を0.4質量%以上Ruの含有量未満含むスパークプラグとすると良い。

本発明では、貴金属部材に、NiがO.4質量%以上添加することにより、異常消耗を十分に抑制することができる。一方、Niの含有量がRuの含有量未満となることで、消耗量を十分に抑制することができる。

さらに、請求項9または請求項10に記載のスパークプラグであって、前記貴 金属部材は、Rhを0.3質量%以上Ruの含有量以下含むスパークプラグとす



ると良い。

本発明では、貴金属部材に、Rhが0.3質量%以上添加することにより、酸化消耗を十分に抑制することができる。一方、Rhの含有量がRuの含有量以下となることで、消耗量を十分に抑制することができる。

<図面の簡単な説明>

図1は、実施形態にかかるスパークプラグの断面図である。

図2は(a)は、図1に示すスパークプラグの部分拡大半断面図、図2(b)はさらにその要部の拡大断面図である。

図3は、各実施例及び比較例にかかるスパークプラグについての組成及び試験 結果を示す表である。

図4は、図3の表に示す実施例及び比較例のうち、 $Ir-\alpha Rh-6Ru-1$ Niで表される組成を持つプラグについて、Rhの含有量 α と消耗量との関係を示すグラフ1である。

図 5 は、図 3 の表に示す実施例及び比較例のうち、 $Ir-8Rh-\beta Ru-1$ N i で表される組成を持つプラグについて、Ruの含有量 β と消耗量との関係を示すグラフ 2 である。

図 6 は、図 3 の表に示す実施例及び比較例のうち、Ir-8Rh-11Ru-yNiで表される組成を持つプラグについて、Niの含有量 $_y$ と消耗量との関係を示すグラフ 3 である。

図7は、実施形態にかかるスパークプラグについて耐久試験を行った後の貴金属チップの例を示すその写真である。

図8は、図7に示す貴金属チップの説明図である。

図9は、従来技術のスパークプラグについて耐久試験を行った後の貴金属チップを示す写真である。

図10は、図9に示す貴金属チップの説明図である。

なお、図中の符号、100はスパークプラグ、100Xは(スパークプラグの) 中心軸、1は主体金具、1Tは先端面、11は雄ネジ部、2は絶縁体、21は先



端部、2日は貫通孔、3は中心電極、31は第1放電部、31 Tは第1放電面、32は中心電極本体、32 Tは本体先端面、33は第1貴金属チップ、33 Tは第1チップ先端面、33 Sは第1チップ側面、34は第1溶接部、35は芯体、4は側方電極、41は第2放電部、41 Tは第2放電面、42は側方電極本体、42 Rは接続部、42 Sは内側面、43は第2貴金属チップ、43 Tは第2チップ先端面、43 Sは第2チップ側面、44は第2溶接部、Gは火花放電ギャップ、5は端子金具、6は抵抗体、7,8は導線性ガラスシール層である。

<発明を実施するための最良の形態>

本発明の実施の形態にかかるスパークプラグを、図1,図2を参照して説明する。図1は本実施形態にかかるスパークプラグ100の縦断面図であり、図2(a)はスパークプラグ100のうち、火花放電ギャップG近傍部分の拡大半断面図、(b)はさらにその要部の拡大断面図である。

本実施形態のスパークプラグ100は、いわゆる抵抗体入りスパークプラグである。スパークプラグ100は、筒状の主体金具1と、この主体金具1から先端部21が突出するようにして、主体金具1の内側に嵌め込まれた絶縁体2とを有する。また、このプラグ100は、絶縁体2内に挿通され、先端(図中下方)の第1放電部31を絶縁体2の先端部21から突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3を有している。

また、プラグ100は、主体金具1の先端面(図中下面)1Tに接続されて、



中心電極3の側方(図中左側)に位置する側方電極(接地電極)4を有している。この側方電極4は、基端側の接続部42Rで主体金具1の先端面1Tに溶接され、 先端側が中心軸100X(中心電極3)側に略L字状となるように屈曲された側 方電極本体42を備える。さらに、側方電極本体42のうち、中心電極3側の内 側面42Sには、第2溶接部44を介して側方電極本体42に溶接された第2貴 金属チップ43を有している。この第2貴金属チップ43は、0.7mmφ×0. 3mmtの円板形状であり、図2(b)に示すように、プラグ100の中心軸1 00X上に配置されており、側方電極4において、主として火花放電が生じる第2放電部41をなす。また、その第2チップ先端面43T(図中上端面)は、中心電極3の第1放電面31T(第1貴金属チップ33の第1チップ先端面33T)と対向しており、第2放電部41の第2放電面41Tをなす。

かくして、中心電極3の第1放電部31と側方電極4の第2放電部41(第1 放電面31Tと第2放電面41T)との間で火花放電ギャップGが形成される。 従って、中心電極3の第1放電部31(第1貴金属チップ33)、及び側方電極4 の第2放電部41(第2貴金属チップ43)は、いずれも、火花放電ギャップG を臨み、このギャップGを構成している。

また、側方電極4は、主体金具1を通じて図示しないエンジンブロックに導通 されることから、接地電位とされる。

主体金具1は、低炭素鋼等の金属からなり、円筒状に形成されて、スパークプラグ100のハウジングを構成する。主体金具1の外周面には、スパークプラグ100を図示しないエンジンブロックに取付けるための雄ネジ部11が形成されている。

絶縁体2は、例えばアルミナあるいは窒化アルミニウム等のセラミック焼結体からなり、その内部に自身の軸線方向(図中上下方向)に沿って貫通する貫通孔2Hを有する筒状体である。貫通孔2H内のうち、一方端側(図中上方)には、略棒状の端子金具5が挿入、固定されている。また、同じく他方端側(図中下方)には、前述したように、中心電極3が挿入・固定されている。また、この貫通孔2H内において、端子金具5と中心電極3との間には抵抗体6が配置されている。



この抵抗体6の両端部は、導電性ガラスシール層7,8を介して中心電極3と端子金具5とにそれぞれ電気的に接続されている。かくして、端子金属5と中心電極3とが抵抗体6を介して電気的に接続されている。

中心電極3のうち、中心電極本体32は、例えば INCONEL600(英国INCO社の商標)等のNi系耐熱合金、又はFe系耐熱合金からなる。また、側方電極4のうち、側方電極本体42は、例えば INCONEL600、INCONEL601等のNi系耐熱合金からなる。

本実施形態のプラグ100は、図1,図2に示すように、絶縁体の先端部21から中心電極本体32の一部が突出し、さらにその先端に第1貴金属チップ33が溶接されている構造となっている。このため、第1貴金属チップ33から熱引きのための芯体35までの距離が大きくなりがちである。このため、このプラグ100を使用すると、この第1貴金属チップ33の温度が高くなりやすい。

また、第2貴金属チップ43(第2放熱部41)は、Cu等に比して熱伝導率の低いNi合金系耐熱合金からなる側方電極本体42に固着されているので、この第2貴金属チップ43も、放熱されにくく、使用時に温度が高くなりやすい。

なお、第2貴金属チップ43の放熱性を改善するため、側方電極本体42として、内部にCuやCu合金からなる芯体を有するものを用いることもできる。

いずれにしても、第1貴金属チップ33,第2貴金属チップ43が高温になり やすいため、プラグ100では、火花放電による消耗の他、高温下におけるIr の酸化揮発による酸化消耗や異常消耗等を考慮した組成の貴金属チップを用いる ことが求められる。

そこで、本実施形態では、図3の表に示すように、第1,第2放電部31,4 1をなす第1,第2貴金属チップ33,43に、主成分としてIrを含有するほか、Rh,Ru,Niを各種の組成比で含有するIr基合金を合計25種製作し、同数種類の供試プラグ100を製作した。なお、各供試プラグとも、第1貴金属チップ33と第2貴金属チップ43とには、同じ組成の貴金属を用いている。

第1, 第2貴金属チップ33, 43は、その組成に応じて、溶解法あるいは焼



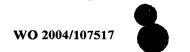
結法によって形成した。このうち、溶解法は、原料となる貴金属粉末を所期の比率で配合し、これを一旦溶解した後に冷却して合金インゴットを形成する。具体的な溶解方法としては、アーク溶解によった。なお、その他の溶解手法としては、例えば、プラズマビーム溶解、高周波誘導溶解等が挙げられる。また、水冷鋳型等を用いて貴金属合金の液体(湯)を鋳造し、急冷インゴットとすれば、合金の偏析を低減することができるため、この方法を採用することもできる。

その後、得られた貴金属合金のインゴッドを、熱間鍛造によりロッド状に加工した後、溝付圧延ロールによる熱間圧延と、熱間スエージングによりさらに縮径して、最終的に熱間伸線により所望の線径の貴金属線材に加工する。その後、この貴金属線材を所望の厚さとなるように切断し、第1,第2貴金属チップ33,43を得た。

なお、貴金属合金のインゴットから、第1,第2貴金属チップ33,43を得るには、上記のほか、熱間鍛造、熱間圧延及び熱間伸線の1種又は2種以上の組合せにより線状あるいはロッド状の素材に加工した後、これを長手方向に所定長さに切断して形成すればよい。

あるいは、貴金属合金のインゴッドを、熱間圧延により板状に加工し、その板材を熱間打抜加工により所定のチップ形状に打ち抜いて形成することもできる。 さらに、公知のアトマイズ法により球状の貴金属合金を作製し、これをプレスあるいは平ダイスで圧縮して、扁平状あるいは円柱状の第1,第2貴金属チップ33,43とすることもできる。

一方、焼結法は、所望の組成に配合しPVA(バインダ)を添加した貴金属粉末を金型プレス成形によって圧縮成形したあと、水素雰囲気下、約1000℃で仮焼してバインダを除去する。その後、同じく水素雰囲気下、約2100℃で本焼成して、合金インゴッドを製作する。なお、仮焼、本焼成とも水素雰囲気下で行ったが、アルゴン雰囲気や真空中で行うこともできる。また、貴金属粉末をCIP成型によって圧縮成型することもできる。また、HIP成形によって圧力を掛けつつ焼結することもできる。図3に示す表には、貴金属合金を溶解法及び焼結法のいずれによって得たかを記載してある。具体的には、番号1~22のプラ





グに用いた貴金属チップは、溶解法によって製造し、番号23~25のプラグに 用いた貴金属チップは、焼結法によって製造した。

また、供試プラグ100は、公知の手法によって製作した。具体的には、まず、中心電極本体32に第1貴金属チップ33を溶接する。さらに詳細には、中心電極本体32の先端面32Tに、円板状の第1貴金属チップ33を重ね合わせる。次いで、その第1チップ側面33Sのうち中心電極本体32との接触部分の近傍を、一周に亘りレーザ光線を照射して溶接し、リング状に第1溶接部34を形成する。かくして、中心電極本体32の先端面32Tに、第1貴金属チップ33が溶接される(図2(b)参照)。

なお、中心電極本体32及び第1貴金属チップ33の材質、寸法等を考慮し、 レーザ溶接以外のエネルギー線溶接、例えば電子ビーム溶接によることもできる。 また、電気抵抗溶接によって、第1貴金属チップ33の端面全面を溶解して、中 心電極本体32に溶接することもできる。

その後、第1貴金属チップ33及び中心電極本体32の一部が絶縁体2の先端部21から突出するようにして、中心電極3を絶縁体2の貫通孔2H内に挿入する。さらに、中心電極3の後端側にシール用ガラス、抵抗体6,シール用ガラス、端子金具5をこの順に挿入した後に加熱する。これにより、シール用ガラスが溶融して導電性ガラスシール層7,8となり、中心電極3,抵抗体6及び端子金具5が貫通孔2H内に固着される。

次いで、絶縁体2に、屈曲されていない側方電極4が溶接された主体金具1を 組み付け、さらに側方電極4に第2貴金属チップ43を溶接する。具体的には、 まっすぐに延びた側方電極本体42の内側面42Sの所定位置に、抵抗溶接によって、第2溶接部44を形成する。その後、側方電極4を屈曲させる。さらに、 第2チップ先端面43Tが第1チップ先端面33Tに対向し、かつ、所定の大き さの火花放電ギャップGされるように、側方電極本体42の屈曲状態を調整して プラグ100を完成した。

なお、第2貴金属チップ43は、上述したように抵抗溶接によって側方電極本 体42に接続するほか、レーザ溶接で溶接したり、抵抗溶接の後にさらにレーザ





溶接を行って側方電極本体42に接続することもできる。

<実施例>

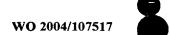
上述の供試プラグ100を、以下の実験に供した。実験の具体的内容は、以下である、即ち、排気量2000ccのガソリンエンジン(6気筒)にそれぞれスパークプラグ100を取り付け、スロットル全開状態、エンジン回転数5000rpmの状態を維持し、累積300時間の運転を行った。なお、燃料は無鉛ガソリンを使用し、中心電極の先端温度は900℃であった。また、各スパークプラグの火花放電ギャップGについては試験当初に1.1mmに設定してある。

試験後、火花放電ギャップGを測定し、第1,第2貴金属チップ33,43(以下単に、貴金属チップ33等ともいう)の消耗量を算出すると共に、貴金属チップ33等における異常消耗(エグレ)の有無、発汗現象の有無について、光学顕微鏡により目視検査し、図3の表に示す結果を得た(図4参照)。

また、上記貴金属チップ33と同じ組成の貴金属試料を用いて、以下の試験によって酸化消耗の有無を調査した。すなわち、第1,第2貴金属チップ33、43と同じ組成の貴金属試料を、大気中において1100℃に加熱し、20時間放置する。そして、この試験前後の貴金属試料の重量を計測し、その重量残存率を計測した。

図3の表において、「組成」欄は、供試プラグ100に使用した第1,第2貴金属チップの組成を示す。各元素及び酸化物に付された数字は、当該元素(又は酸化物)の組成比(質量%)を示す。例えば、番号1の貴金属チップの組成(Ir -0.2Rh-6Ru-1Ni)は、Rhを0.2質量%、<math>Ruを6.0質量%、Niを1.0質量%含有し、残部が<math>Irであることを示している。

また、「消耗量」欄は、スパークプラグについて試験当初からの火花放電ギャップGの増加量を示す。なお火花放電ギャップGは、第1放電面31Tと第2放電面41Tとの間の最小距離である。また、図3の表では、消耗量を、以下のようにして、 \bigcirc , \bigcirc , \bigcirc , \triangle , \times o 5 区分に分けて示した。ここで、 $[\bigcirc$ 」は、消耗量が0.05 mm以下の場合を、 $[\bigcirc$ 」は消耗量が0.05 mmを越え0.10 mm





以下の場合を、「 \Box 」は消耗量が0.10mmを越え0.15mm以下の場合を、「 Δ 」は消耗量が0.15mmを越え0.30mm以下の場合を、「 \times 」は消耗量が0.30mmを越えたことを示している。

また、表における「酸化」欄は、酸化消耗に関する評価を示し、上述の重量残存率が90%以上のときは「〇」とし、重量残存率が90%未満のときは「×」とした。また、「エグレ」欄は、貴金属チップ側面33S,43Sの一部が選択的に消耗してえぐれ状となる異常消耗の評価を示し、異常消耗の発生していないときには「〇」、異常消耗が発生している場合には「×」とした。さらに、「発汗」欄は、貴金属チップの一部に粒状物が生じる一方、他の部分が消耗する発汗現象の有無を示し、貴金属チップ側面33S,43Sの面積のうち、粒状物の付着している領域が50%以下のときは「〇」(さらに、「〇」のうち粒状物の大きさが小さいものが「◎」)、粒状物の付着領域が50%を越える場合には「×」とした。

この図3の表によれば、酸化消耗(「酸化」欄)については、番号1のプラグのみ「×」と評価され、酸化消耗が発生したことが判る。その理由は、番号1のプラグに用いた貴金属チップ33等の組成が、Ir-0.2Rh-6Ru-1Niであり、Rh含有量が少ないために、<math>Irの酸化揮発を十分抑制することができず、貴金属チップに酸化消耗が生じたものと解される。つまり、この結果は、Rho名有量が0.2質量%では、酸化消耗抑制には足りないことを示している。

なお、この酸化消耗が生じると、貴金属チップ33等が第1,第2放電面31 T,41T側から消耗するため、番号1のプラグは消耗量も0.32mmと大きな値となり、消耗量の評価でも「×」と評価されている。

また、異常消耗(「エグレ」欄)については、番号20のプラグのみ「×」と評価され、異常消耗が生じたことが判る。その理由は、番号20のプラグに用いた貴金属チップ33等の組成が、Ir-8Rh-11Ru-0.2Niであり、Ni含有量が少ないために、貴金属チップの異常消耗を十分抑制することができず、貴金属チップにエグレ状の異常消耗が生じたものと解される。つまり、この結果は、Ni含有量が0.2質量%では、異常消耗抑制には足りないことを示している。





但し、この異常消耗を発生しても、貴金属チップ33等の第1,第2放電面3 1T,41T側はさほど消耗しないため、番号20のプラグの消耗量は0.08 mmと小さな値となり、消耗量の評価では「〇」の評価がなされている。

また、発汗現象(「発汗」欄)については、番号10のプラグのみ「 \times 」と評価され、発汗現象が大きく生じたことが判る。その理由は、番号10のプラグに用いた貴金属チップ33等の組成が、Ir-8Rh-3Ru-1Niであり、Ru含有量が少ないために、貴金属チップの発汗現象を十分抑制することができず、貴金属チップに大きな発汗現象が生じたものと解される。つまり、この結果は、Ru含有量が3.0質量%では、発汗現象抑制には足りないことを示している。

但し、この発汗現象を生じても、貴金属チップ33等の第1,第2放電面31 T,41T側はさほど消耗しないため、番号10のプラグの消耗量は0.13mmの比較的小さな値となり、消耗量の評価では「 Δ 」の評価がなされている。

一方、番号12~15、20~25のプラグは「◎」と評価され、発汗が抑制されたことが分かる。これにより、Ruの含有量が8~20質量%であって、Ruの含有量がNiよりも多く、Ruの含有量がRhよりも多い、つまり、Ruの含有量が上記範囲で、且つ、Irに続いて多いことで、有効に発汗現象を抑制していることが分かる。

さらに、消耗量に関する結果をグラフ1~3(図4~図6)に示す。

図4に示すグラフ1は、図3の表に示す実施例及び比較例のうち、 $Ir-\alpha Rh-6Ru-1Ni$ で表される組成を持つ貴金属チップ33等を用いた供試プラグ100(番号 $1\sim9$)について、Rhの含有量 α と消耗量との関係を示すグラフである。

このグラフ1を参照すると、消耗量を0.30mm以下(「 \triangle 」以上の評価)とするには、貴金属チップ33等におけるRhの含有量 α を、0.3質量%以上、<math>43質量%以下とすると良いことが判る。

一方、図 5 に示すグラフ 2 は、図 3 の表に示す実施例及び比較例のうち、I r -8 R h $-\beta$ R u -1 N i で表される組成を持つ貴金属チップ 3 3 等を用いたプラグ 1 0 0 (番号 1 0 \sim 1 9)について、R u の含有量 β と消耗量との関係を示





すグラフである。

このグラフ2を参照すると、消耗量を0.30mm以下(「 \triangle 」以上の評価)とするには、貴金属チップ33等におけるRuの含有量 β を、43質量%以下とすると良いことが判る。一方、上述したように、発汗現象を考慮すると、Ru含有量が3.0質量%(番号10参照)では足りない。しかし、5.2質量%とした場合(番号11参照)には、発汗現象が生じなかったことから、Ruの含有量 β を5.2質量%以上とすると良いことが判る。

さらに、図6に示すグラフ3は、図3の表に示す実施例及び比較例のうち、Ir-8Rh-11Ru- γ Niで表される組成を持つ貴金属チップ33等を用いたプラグ100(番号12,20~25)について、Niの含有量 γ と消耗量との関係を示すグラフである。

このグラフ3を参照すると、消耗量を0.30mm以下(「 \triangle 」以上の評価)とするには、貴金属チップ33等におけるNiの含有量 $_{y}$ を、19質量%以上とすると良いことが判る。一方、上述したように、異常消耗を考慮すると、Ni含有量が0.2質量%(番号20参照)では足りない。しかし、0.4質量%とした場合(番号21参照)には、異常消耗が生じなかったことから、0.4重量%以上とすると良いことが判る。

従って、これらから、前述の耐久試験における貴金属チップ33等の消耗量を0.30mm以下に抑制できるほど、耐久性が高く、酸化消耗、異常消耗、発汗現象を抑制することができるようにするには、貴金属チップ33等の組成として、Irを主成分とし、0.3質量%以上43質量%以下のRhと、5.2質量%以上41質量%以下のRuと、0.4質量%以上19質量%以下のNiと、を含有するものが適切であることがわかる。

同様に、図4~図6に示すグラフ1~3によれば、貴金属チップ33等の消耗量を0.15mm以下(「□」以上の評価)とするには、貴金属チップ33等におけるRh含有量 α を0.5質量%以上36質量%以下とすると良いことが判る。また、Ru含有量 β を36質量%以下とすることがよいことが判る。ここで、上述のように発汗現象をも考慮すれば、Ru含有量 β を5.2質量%以上36質量%





以下とすることがよいことが判る。また、Ni含有量γを11質量%以下とすることがよいことが判る。ここで、上述のように異常消耗をも考慮すれば、Ni含有量γを0.4重量%以上11質量%以下とすることがよいことが判る。

かくして、これらから、前述の耐久試験における貴金属チップ33等の消耗量を0.15mm以下に抑制できるほど、耐久性が高く、酸化消耗、異常消耗、発汗現象を抑制することができるようにするには、貴金属チップ33等の組成として、Irを主成分とし、0.5質量%以上36質量%以下のRhと、5.2質量%以上36質量%以下のRuと、0.4質量%以上11質量%以下のNiと、を含有するものが適切であることがわかる。

さらに、図4~図6に示すグラフ1~3によれば、貴金属チップ33等の消耗量を0.10mm以下(「 \bullet 」以上の評価)とするには、貴金属チップ33等におけるRh含有量 α を1.0質量%以上31質量%以下とすると良いことが判る。また、Ru含有量 β を31質量%以下とすることがよいことが判る。ここで、上述のように発汗現象をも考慮すれば、Ru含有量 β を5.2質量%以上31質量%以下とすることがよいことが判る。また、Ni含有量 γ を7質量%以下とすることがよいことが判る。ここで、上述のように異常消耗をも考慮すれば、Ni含有量 γ を0.4重量%以上7質量%以下とすることがよいことが判る。

かくして、これらから、前述の耐久試験における貴金属チップ33等の消耗量を0.10mm以下に抑制できるほど、耐久性が高く、酸化消耗、異常消耗、発汗現象を抑制することができるようにするには、貴金属チップ33等の組成として、Irを主成分とし、1.0質量%以上31質量%以下のRhと、5.2質量%以上31質量%以下のRuと、0.4質量%以上7質量%以下のNiと、を含有するものが適切であることがわかる。

さらに、図4~図6に示すグラフ1~3によれば、貴金属チップ33等の消耗量を0.05mm以下(「〇」の評価)とするには、貴金属チップ33等におけるRh含有量 α を6.5質量%以上22質量%以下とすると良いことが判る。また、Ru含有量 β を24質量%以下とすることがよいことが判る。ここで、上述のように発汗現象をも考慮すれば、Ru含有量 β を5.2質量%以上24質量%以下



とすることがよいことが判る。また、Ni含有量γを3.5質量%以下とすることがよいことが判る。ここで、上述のように異常消耗をも考慮すれば、Ni含有量γを0.4重量%以上3.5質量%以下とすることがよいことが判る。

かくして、これらから、前述の耐久試験における貴金属チップ33等の消耗量を0.05mm以下に抑制できるほど、耐久性が高く、酸化消耗、異常消耗、発汗現象を抑制することができるようにするには、貴金属チップ33等の組成として、Irを主成分とし、6.5質量%以上22質量%以下のRhと、5.2質量%以上24質量%以下のRuと、0.4質量%以上3.5質量%以下のNiと、を含有するものが適切であることがわかる。

なお、耐久試験後の第1貴金属チップ33の形態例として、番号12にかかる プラグの第1貴金属チップ33の写真及び説明図を、図7,図8に示す。

図9、図10に示す写真及び説明図と対比すれば容易に理解できるように、この番号12のプラグの第1貴金属チップ33は、その第1チップ先端面33T(図中上面)と、第1チップ側面33Sとの角部も丸くなっておらず、耐久試験による火花消耗や酸化消耗が極めて少ないことが判る。また、第1チップ側面33Sは、ほぼ円柱形状を保っており、この第1チップ側面33Sにはエグレ状に生じる異常消耗の発生も認められない。さらに、粒状物の付着もごく僅かであり、発汗現象もほとんど生じていないことが判る。かくして、Ir, Rh, Ru, Niをそれぞれ上述の含有量とすることで、消耗量を抑制し、酸化消耗や異常消耗、さらには発汗現象の抑制をも可能となることが判る。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年5月28日出願の日本特許出願(特願2003-151102)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>



以上において、本発明を実施形態に即して説明したが、本発明は実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることはいうまでもない。

例えば、上述の実施形態では、中心電極本体32に第1貴金属チップ33を溶接し、側方電極本体42に第2貴金属チップ43を溶接したプラグ100を用いた。しかし、貴金属チップを用いず、例えば、側方電極4全体を所定の組成を有する貴金属で構成することもできる。

また、上述の実施形態では、中心電極本体32と側方電極本体42の両者にそれぞれ貴金属チップ33等を設けたプラグ100を用いた。しかし、両者のいずれかにのみ貴金属チップを設けたプラグについても、適用することができる。

あるいは、上述の実施形態では、第1貴金属チップ33と第2貴金属チップ43とに、同一組成の貴金属を用いた。しかし、中心電極3と側方電極4との違いを考慮して、これらの接続する貴金属チップの組成を異ならせてもよい。さらに、第1貴金属チップ33と第2貴金属チップ43とに、異なる組成を用いた場合において、両者を本発明の範囲内とするのが好ましいが、一方のみを本発明の範囲内の組成とすることもできる。

さらに、上述の実施形態では、プラグ100として、中心電極3よりも側方電極4の方が前方(図1,図2において下方)に位置する形態のプラグを用いた。しかし、中心電極や側方電極の形態が異なる他の形式のプラグに適用することもできる。例えば、いわゆる沿面放電タイプや、セミ沿面放電タイプと呼ばれ、中心電極の側面と側方電極の先端面とが対向するタイプのプラグにも、具体的には火花放電ギャップを臨む貴金属部材の組成にも、本発明を適用することができる。





請求の範囲

1. 中心電極と、

この中心電極の少なくとも側方に位置し、上記中心電極との間で火花放電ギャップを構成する側方電極と、を備えるスパークプラグであって、

上記中心電極及び側方電極のうち少なくともいずれかは、上記火花放電ギャップを臨む貴金属部材を含み、

上記貴金属部材は、Irを主成分とし、Rhを0.3質量%以上43質量%以下と、Ruを5.2質量%以上41質量%以下と、Niを0.4質量%以上19質量%以下と、を含む

スパークプラグ。

2. 請求項1に記載のスパークプラグであって、

前記貴金属部材が、Irを主成分とし、Rhを0.5質量%以上36質量%以下と、Ruを5.2質量%以上36質量%以下と、Niを0.4質量%以上11質量%以下と、を含む

スパークプラグ。

3. 請求項1に記載のスパークプラグであって、

前記貴金属部材が、Irを主成分とし、Rhを1.0質量%以上31質量%以下と、Ruを5.2質量%以上31質量%以下と、Niを0.4質量%以上7質量%以下と、を含む

スパークプラグ。

4. 請求項1に記載のスパークプラグであって、

前記貴金属部材が、Irを主成分とし、Rhを6.5質量%以上22質量%以下と、Ruを5.2質量%以上24質量%以下と、Niを0.4質量%以上3.5質量%以下と、を含む





スパークプラグ。

- 5. 請求項1~請求項4のいずれか1項に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材が、Ruを8質量%以上20質量%以下含む スパークプラグ。
- 6. 請求項1~請求項5のいずれか1項に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材が、Pt, Pd, Re, Osの少なくともいずれかを含む スパークプラグ。
- 7. 請求項1~請求項6のいずれか1項に記載のスパークプラグであって、前記貴金属部材が、Sr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ti, Zr及びHfから選ばれる元素の酸化物(複合酸化物を含む)を含む。スパークプラグ。
 - 8. 請求項7に記載のスパークプラグであって、

前記貴金属部材が、 Y_2O_3 , $L_{a_2}O_3$, $T_{h_2}O_2$, $Z_{r_2}O_2$ の少なくともいずれかを含む

スパークプラグ。

9. 中心電極と、

この中心電極の少なくとも側方に位置し、上記中心電極との間で火花放電ギャップを構成する側方電極と、を備えるスパークプラグであって、

上記中心電極及び側方電極のうち少なくともいずれかは、上記火花放電ギャップを臨む貴金属部材を含み、

上記貴金属部材は、Irを主成分とし、Rhと、Niと、Ruを8質量%以上20質量%以下含む





スパークプラグ。

- 10. 請求項9に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材は、Niを0.4質量%以上Ruの含有量未満含む スパークプラグ。
- 11. 請求項9または請求項10に記載のスパークプラグであって、 前記貴金属部材は、Rhを0.3質量%以上Ruの含有量以下含む スパークプラグ。



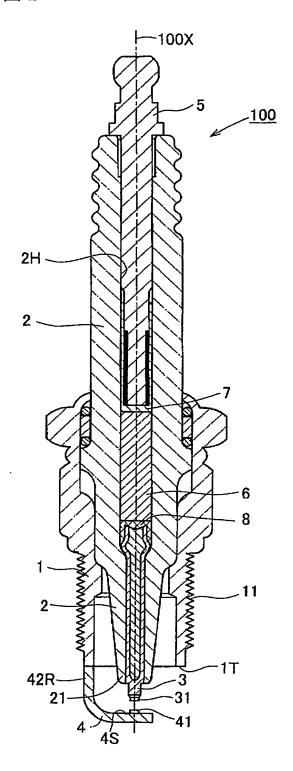
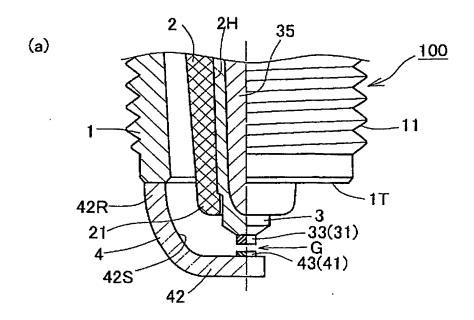


図 2



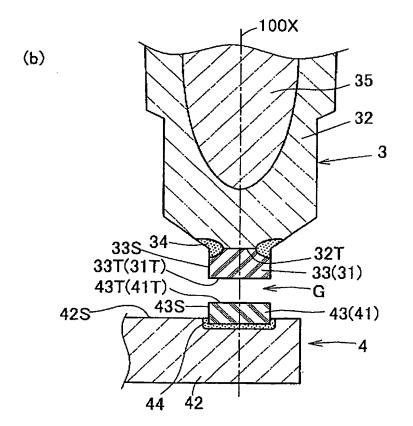
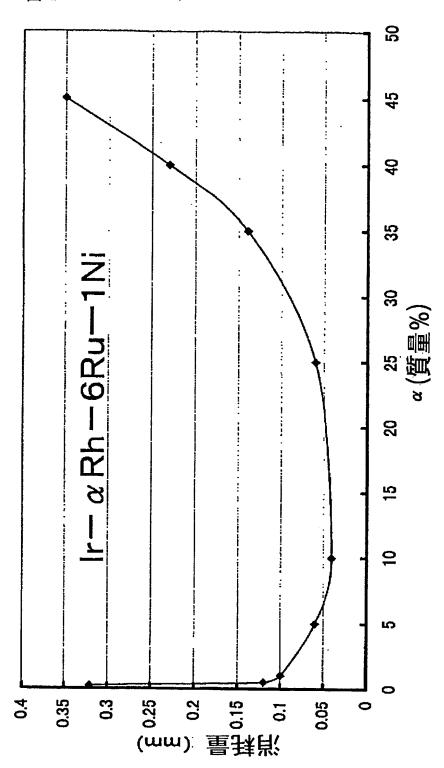


図 3

_	Τ-	1	т-	1-	т-	т-	т	т-	_		_	_	_				_	_		_					
ガラフ3													0							0	0	0	0	0	0
ガラフ2										0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
グラフ1	0	0	0	0	0	0	0	0	0																
米米	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
エグレ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	×	0	0	0	0	0
酸化	×	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
消耗量(mm)	×		•	•	0	•		V	×		0	O	0	0	0	•		◁	×	•	0	0	•		×
消耗量	0.32	0.12	0.10	90'0	0.04	90.0	0.14	0.23	0.35	0.13	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	90'0	0.14	0.27	0.43	0.08	0.05	0.04	0.07	0.14	0.31
組成	Ir-0. 2Rh-6Ru-1Ni	Ir-0. 5Rh-6Ru-1Ni	Ir-1Rh-6Ru-1Ni	Ir-5Rh-6Ru-1Ni	Ir-10Rh-6Ru-1Ni	Ir-25Rh-6Ru-1Ni	Ir-35Rh-6Ru-1Ni	Ir-40Rh-6Ru-1Ni	Ir-45Rh-6Ru-1Ni	Ir-8Rh-3Ru-1Ni	Ir-8Rh-5. 2Ru-1Ni	Ir-8Rh-8Ru-1Ni	Ir-8Rh-11Ru-1Ni	Ir-8Rh-14Ru-1Ni	Ir-8Rh-20Ru-1Ni	Ir-8Rh-25Ru-1Ni	Ir-8Rh-35Ru-1Ni	Ir—8Rh—40Ru—1Ni	Ir-8Rh-45Ru-1Ni	Ir-8Rh-11Ru-0. 2Ni	Ir-8Rh-11Ru-0. 4Ni	Ir-8Rh-11Ru-3Ni	Ir-8Rh-11Ru-5Ni	Ir-8Rh-11Ru-10Ni	Ir-8Rh-11Ru-20Ni
焼結																							0	0	
溶解	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
S S	-	7	က	4	2	9	7	∞	6	은	Ξ	12	13	14	15	16	17	18	19	20	27	22	23	24	25

3/8

図 4



4/8



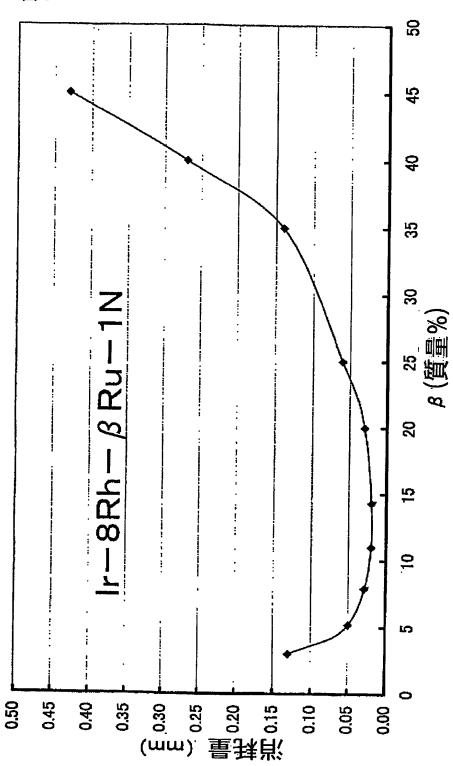
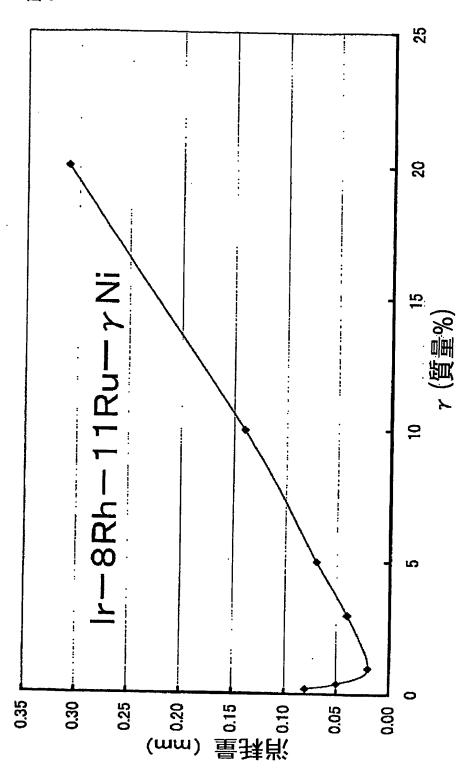


図 6



6/8

図 7

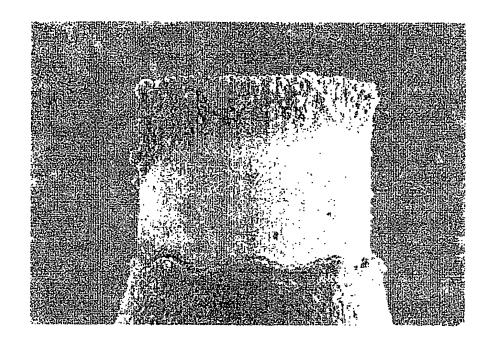


図8

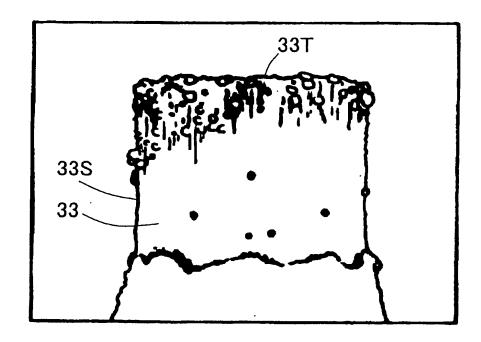


図 9

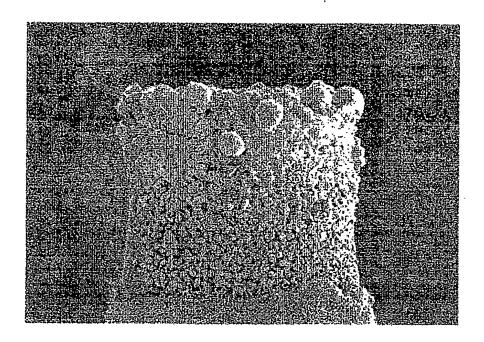


図10

